

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-315357

(43)Date of publication of application : 16.11.1999

(51)Int.Cl. C22C 38/00  
C22C 33/02  
C22C 33/04  
H01F 1/053

(21)Application number : 11-064637

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 11.03.1999

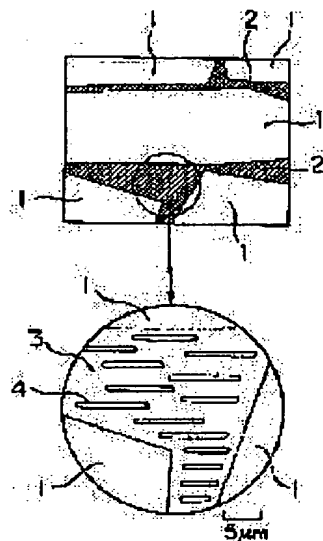
(72)Inventor : HIROSE YOICHI  
SASAKI SHIRO  
HASEGAWA HIROSHI

## (54) ALLOY FOR RARE EARTH MAGNET AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the magnetic properties of an alloy by crystallizing out R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B columnar crystals (R denotes rare earth elements including Y) as the main phases in such a manner that the dimensions are made large and the volume ratio of the crystallized region is made high and crystallizing out phases in which the content of R in an eutectic region having the R content higher than that is made smaller in such a manner that the dimensions thereof are made small.

**SOLUTION:** A cast ingot of an alloy contg. R, T (transition metals essentially consisting of Fe) and B as fundamental components is heated at 800 to 1150° C and is thereafter heated in the temp. region of 800 to 600° C at  $\geq 5^\circ$  C/sec. In this way, a rare earth magnet alloy contg. R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B columnar crystals 1 as the main phases and contg. an eutectic region 2 having the R content higher than that is obtd. In the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B columnar crystals 1 as the main phases of this alloy, the dimensions in the direction of the major axis are controlled to  $\geq 50 \mu\text{m}$ , the dimensions in the direction of the minor axis to  $\geq 10 \mu\text{m}$ , and the volume ratio of the crystallized region thereof to  $\geq 70\%$ . Moreover, the eutectic region 2 is composed of partial phases 3 relatively high in the R content and phases 4 crystallized into a bar shape and more small in the R content, and also, the dimensions in the direction of the minor axis in the phases 4 are controlled to  $\leq 3 \mu\text{m}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315357

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 2 2 C 38/00  
33/02  
33/04  
H 0 1 F 1/053

識別記号  
3 0 3

F I  
C 2 2 C 38/00 3 0 3 D  
33/02 H  
33/04 D  
H 0 1 F 1/04 H

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-64637  
(62) 分割の表示 特願平6-335825の分割  
(22) 出願日 平成6年(1994)12月21日

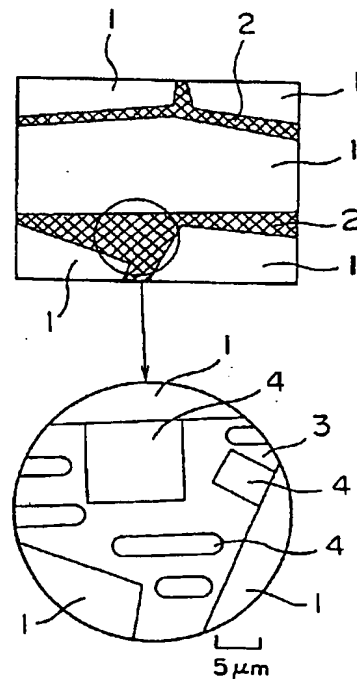
(71) 出願人 000002004  
昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号  
(72) 発明者 広瀬 洋一  
埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父工場内  
(72) 発明者 佐々木 史郎  
埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父工場内  
(72) 発明者 長谷川 寛  
埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社秩父工場内  
(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 希土類磁石用合金及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 実質的に活用できるRリッチ相を増加させて、磁気特性に優れた希土類磁石を得られる希土類磁石用合金を提供する。

【解決手段】 主相である $R_2Fe_{14}B$ 結晶を大きく晶出させ、鑄造凝固時に最後まで液相として存在する共晶領域の組織を調整し、共晶組織の中でもRの含有量の少ない相のおおきを $3\mu m$ 以下とする。冷却過程で $800^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ の間の冷却速度を大きくすることで達成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、T (Feを必須とする遷移金属) 及びBを基本成分とし、主相である $R_2Fe_{14}B$ 柱状晶と $R_2Fe_{14}B$ 晶よりもRの含有率が多い共晶領域とを有し、該共晶領域はRの比較的多い部分と棒状に晶出したRの含有量がより少ない部分からなり、共晶領域の中でRの含有量がより少ない相の短軸方向の大きさが $3\mu m$ 以下であり、主相である $R_2Fe_{14}B$ 柱状晶の長軸方向の大きさが $50\mu m$ 以上、短軸方向の大きさが $10\mu m$ 以上である結晶の晶出領域の体積率が70%以上であることを特徴とする希土類磁石用合金。

【請求項2】 R (Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、T (Feを必須とする遷移金属) 及びBを基本成分とする合金を製造後、該合金インゴットを $800^\circ C \sim 1150^\circ C$ に加熱した後冷却し、 $800^\circ C \sim 600^\circ C$ の温度域を $5^\circ C/秒$ 以上の冷却速度で冷却することを特徴とする希土類磁石用合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は希土類元素を含む磁石の原料となる原料合金およびこの原料合金の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、希土類合金系の優れた磁気特性を活かした希土類焼結磁石あるいは希土類ボンド磁石が注目されてきており、特にR-Fe-B系磁石において、磁気特性をさらに向上させた磁石の開発が行われている。R-Fe-B系磁石では磁性を担う強磁性相 $R_2Fe_{14}B$ 相の他に、非磁性でNd等の希土類元素の濃度の高い相 (Rリッチ相と呼ぶ) が存在し、次の様な重要な役割を果たしている。

①融点が低く、磁石化工程の焼結時に液相となり、磁石の高密度化、したがって磁化の向上に寄与する。

②粒界の凹凸をなくし、逆磁区のニュークリエーションサイトを減少させ保磁力を高める。

③Rリッチ相は非磁性であり主相を磁氣的に絶縁することから、保磁力を高める。

したがって、Rリッチ相の体積率が低いか、分散状態が悪いためにRリッチ相に覆われていない界面が存在すれば、その部分では局所的な保磁力低下によって角型性が悪化すると共に、焼結不良によって磁化も低下するため最大磁気エネルギー積の低下をもたらすことが知られている。

【0003】 ところが、高特性磁石になるほど強磁性相である $R_2Fe_{14}B$ 相の体積率を高める必要があるため、必然的にRリッチ相の体積率が減少し、部分的なRリッチ相不足を生じ、十分な特性が得られない場合が多い。そこで高特性材のRリッチ相不足による特性低下防止に關した多くの研究が報告されており、それらは大

く2つのグループに分けられる。

【0004】 一つは主相 $R_2Fe_{14}B$ 相とRリッチ相を別々の合金から供給するものであり、一般に2合金法と呼ばれている。殆ど $R_2Fe_{14}B$ 相単相からなる合金とRリッチ相を生成する合金の2種類をそれぞれ微粉碎した後、適当な比率で混合、成形焼結する方法で、Rリッチ相の分散性を改善するためにRリッチ相を生成する合金に多くの工夫が見られる。例えば、焼結温度での液相組成の非晶質合金を使用すれば、Rリッチ相よりもFeの含有率が多いため、同じ組成の磁石を作製するのにRリッチ相を混合するよりも主相を生成する合金との混合比率を高くでき、結果として焼結時に生成するRリッチ相の分散性が良好となり、磁気特性向上に成功している (E.Otsuki, T.Otsuka and T.Imai, 11th International Workshop on Rare Earth magnets and their Application s, vol.1, p328(1990))。

【0005】 もう一つはストリップキャスティング法により、従来の金型鑄造法よりも高い冷却速度で凝固することで組織を微細化し、Rリッチ相が微細に分散した組織を有する合金を生成するものである。合金内のRリッチ相が微細に分散しているため、粉碎、焼結後のRリッチ相の分散性も良好となり、磁気特性向上に成功している (特開平5-222488、特開平5-295490)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように2合金法とストリップキャスティング法によってRリッチ相の良好な分散がもたらされ、磁気特性の向上がなされたが、これらの方法は以下のような問題を抱えている。

【0007】 まず、前者の2合金法では、極めて高い特性が報告されているが、Rリッチ相を生成する非晶質合金の作製に液体超急冷を使用しなければならないが、液体超急冷は生産性が悪くコストアップをもたらす。液体超急冷を利用せず、Rリッチ相生成合金にCo系金属間化合物を使用して45MG0e以上の特性を発現した報告も存在する (楠、美濃輪、本島、電気学会論文誌A、113 巻12号、P849-853、1993)。しかし、 $R_2Fe_{14}B$ 相は $\alpha-Fe$ と液相から包晶反応によって生成するため、ほぼ $R_2Fe_{14}B$ 化学量論組成での鑄造を要する主相を生成する合金では、 $\alpha-Fe$ の残存量が極めて多い。そして、 $\alpha-Fe$ は粉碎性を著しく害し、粉碎時の組成変動の原因となり、磁気特性の低下、バラツキの増加を引き起こす。そのため、主相を生成する合金は、初晶である $\alpha-Fe$ を消滅し、ほぼ $R_2Fe_{14}B$ 相単相とする必要から長時間の均質化処理を必要とする。さらに2合金法では2種類の合金粉を別々に粉碎し、均一に混合しなければならないため、従来のascastの1合金を粉碎する方法と比較すると生産性が格段に悪く、コストの増加が避けられないため、45MG0e程度以上の付加価値が高い極めて高特性な材料にしか使用できない。

【0008】 一方、ストリップキャスティング法も鑄造

に時間がかかり、高活性の希土類元素を含む溶湯を長時間保持し、少量ずつ供給するため、ルツボ、保持炉あるいはタンディッシュと溶湯の反応により、成分が変動しやすい。また、温度を一定に保ち、定常状態で安定した鑄造を持続させるのが極めて難しく、収率が低いといった問題がある。さらに、特殊で高価な鑄造設備を必要とする等の問題もあり、コストアップは避けられない。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は特殊で高価な鑄造設備を使用せずに、従来の金型鑄造法によってRリッチ相の不足、偏在による特性劣化が生じにくい合金を作製する方法について検討した結果、従来単に粒界相又はRリッチ相と呼ばれていた、鑄造時に最後まで液相として存在するRに富んだ部分が凝固した領域（共晶領域と呼ぶ）に注目した。その結果、その共晶部分が凝固する600～800℃辺りでの冷却速度によって組織形態が変化し、さらに磁石の保磁力、角型性とも関連する事実を見いだした。さらに、主相の結晶粒径の大きさ、共晶領域の分散状態の制御によってさらに効果が高まる事実も見いだした。本発明はこれらの知見に基づいてなされたものである。

【0010】すなわち本発明はR（Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種）、T（Feを必須とする遷移金属）及びB（硼素）を基本成分とする永久磁石の原料合金に於て、従来単に粒界相又はRリッチ相と呼ばれていた、鑄造時に最後まで液相として存在するRに富んだ部分が凝固した領域、すなわち共晶領域の組織を制御することにより、実質的に利用できるRリッチ相の体積率を増加すること、さらに主相の結晶粒径、共晶領域の分散状態の制御により上記課題を解決したものである。

【0011】次に本発明の構成を以下に詳細に記す。図1、図2に本発明と従来の合金の代表的な顕微鏡組織の模式図を示す。図2の従来の合金では主相1が柱状に晶出し、その周囲を最後に凝固する共晶領域2がとり囲んだ組織を呈する。また図1に示す本発明の合金ではほとんどの主相1の結晶粒の内部にも共晶領域2が存在する。図2の方がやや拡大してあり、主相1の大きさは図1の本発明合金の方が大きい。

#### （1） 共晶領域の組織

共晶領域中のRの含有量がより少ない相の短軸方向の大きさを3μm以下にしたことを特徴とする。最後まで液相として存在するR（希土類）に富んだ部分は、600～800℃の間に最終的には共晶反応によって幾つかの固相に変態、凝固する。例えばNd-Fe-B三元系では665℃で共晶反応によって、液相がNdメタル相、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、NdFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>相の3相に変態、凝固することが知られている。他の成分元素を含む場合には反応温度、生成相が変化すると思われる。本来、Ndリッチ相とはNd-Fe-B三元系ではNdメタル相を指すものであるが、共晶反応で生成したNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B

相、NdFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>相も合わせた総称として扱っている場合も存在し、特に原料合金の組織を議論する際に多く見られる。他の成分元素を含む場合も同様である。そこで本発明では従来広くRリッチ相、又は粒界相とも呼ばれていた、鑄造時に最後まで液相として存在するRに富んだ部分が凝固した領域を共晶領域2と呼び、Rの一次固溶体であるRリッチ相と区別して表現する。

【0012】図3に本発明による合金の共晶領域内の組織を拡大した模式図を示す。共晶領域2の内部には周囲よりもRの含有量がより少ない相4が細い棒状に析出した組織を呈している。共晶領域2の内部のRの含有量がより少ない相4とは、先に示したR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、RFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>相であり、他の成分元素を含む場合には異なった相が存在する場合もあるが、周囲のR含有量の多い相3以外の相とも言える。このRの含有量がより少ない相4の短軸方向の大きさが、磁石化工程で磁場成形用の粉末を得る微粉碎粒径程度、つまり3～5μm以下であれば、これらの相4を含む粉碎粉は常にRの含有量が多い相3と共存することになる。そのためRの含有量が多い相3を含む粉末の比率が増加し、Rの含有量が多い相3の分散性の改善、焼結時の高密度化を促進、さらに焼結後の熱処理時の保磁力の温度依存性を改善し、優れた磁気特性の磁石の製造が可能となる。

【0013】一方、図4に従来法による合金の共晶領域内の組織を拡大した模式図を示す。従来合金ではR含有量のより少ない相4の大きさが、本発明の場合よりも大きく、あるものは片状を呈している。本発明による合金に比較して、共晶領域2内部のRの含有量がより少ない相4の短軸方向の大きさが微粉碎粒径程度より大きく、Rの含有量が多い相3を含まない粉末の比率が増加するため、Rの含有量が多い相3の分散性は低下し、磁気特性は低下する。Rの含有量がより少ない相4の微細化にはこれらの相を生成する共晶反応時の冷却速度を増加し、核生成頻度を高めつつ各生成相の粗大化を防止する方法が有効である。また、ある種の添加元素によって微細化が促進される可能性も存在する。

#### 【0014】（2） 主相の結晶粒径

主相であるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶粒の長軸方向の大きさは50μm以上、短軸方向の大きさは10μm以上で、この主相の領域の体積率が70%以上である。凝固方向に沿って切断した図1に示す顕微鏡組織において、主相1の結晶粒径が磁場成形用の粉末を得る微粉碎粒径程度、つまり3～5μm程度以下であると一つの粉碎粉中に方位の異なる2つ以上の主相が存在することになり、配向性が低下する。したがって主相1の結晶粒径は大きい方が都合が良く、長軸方向の大きさ（L）が50μm以上、短軸方向の大きさ（W）が10μm以上である結晶粒の体積率が70%以上であることが好ましい。より好ましくは、長軸方向の大きさ（L）が100μm以上、短軸方向の大きさ（W）が20μm以上が良い。主相の各結

晶粒は合金をエメリー紙で研磨した後、アルミナ、ダイヤモンド等を使用してバフ研磨した面を偏光顕微鏡で観察することにより容易に識別可能である。偏光顕微鏡では磁気 Kerr 効果により、入射した偏光が強磁性体表面の磁化方向に応じた偏光面の回転を生じて反射するため、各結晶粒から反射する偏光面の相違が明暗として観察される。本発明の合金の偏光顕微鏡写真を見ると、主相  $R_2 Fe_{14}B$  の結晶粒界が認められる。各結晶粒の結晶方向の相違が明暗となって明瞭に識別可能である。また、黒い筋状となって観察される共晶領域が主相結晶粒界だけでなく、主相  $R_2 Fe_{14}B$  結晶粒内にもその長軸方向にほぼ平行に存在している。なお、主相結晶粒内の細かい縞模様は磁区に対応している。

【0015】(3) 共晶領域の分布

共晶領域2が主相  $R_2 Fe_{14}B$  の結晶粒界の他に、主相1の結晶粒内にも存在する。特に共晶領域2同士の間隔(D)は主相  $R_2 Fe_{14}B$  結晶粒1の短軸方向の大きさ(W)の2分の1以下である領域の体積率が70%以上である。ここで共晶領域2同士の間隔(D)とは、結晶粒界の共晶領域同士であっても結晶粒内の共晶領域同士であっても良い。あるいは、また結晶粒界と結晶粒内の共晶領域の間隔であっても良い。つまり近接する共晶領域同士の間隔が主相の短軸方向の大きさの2分の1以下であれば良い。(i)項にこの合金を微粉碎した場合に共晶領域2内部の組織微細化によって、Rの含有量が多い相3を含む粉末の比率が増加し、Rの含有量が多い相3の分散性の改善により、焼結性並びに磁気特性の向上が可能となることを記した。そして、Rの含有量が多い相3の分散性はRの含有量が多い相3を含む共晶領域2が、合金内で微細分散することでさらに良好となる。つまり共晶領域2と主相1との界面の拡大に応じて、微粉碎時のRの含有量が多い相3を含む粉碎粉の量が増加するため、Rの含有量が多い相3の分散性向上をもたらす。したがって、共晶領域2は微細分散した方が都合が良く、具体的には共晶領域2同士の間隔(D)が主相の  $R_2 Fe_{14}B$  結晶粒1の短軸方向の大きさ(W)の2分の1以下である領域の体積率が70%以上であることが好ましい。

【0016】本発明の合金では、共晶領域2が柱状晶組織では主相  $R_2 Fe_{14}B$  の結晶粒界と結晶粒内にもその長軸方向に平行に伸長して存在し、等軸晶組織では球状に存在しているものがある。したがって、共晶領域2と主相1との界面を拡大し、Rの含有量が多い相3の分散性を高めるには、共晶領域2が薄く長く伸長する柱状晶組織の方が好ましい。一方、従来の鑄造法で得られる合金はストリップキャスティング法を含めて、結晶粒を構成する主相  $R_2 Fe_{14}B$  を結晶粒界を構成するRの含有量が多い相3が被覆している組織構造(特開平5-295490)であり、本発明による主相  $R_2 Fe_{14}B$  の結晶粒内の複数のRの含有量が多い相3を含む共晶領域2の

存在に関する記述はなく、全く別の組織と言える。

【0017】(4) 製造方法

本発明の合金の製造方法について説明すると、一つは鑄造後、合金インゴットを800℃~1150℃に加熱し、800℃から600℃の温度域を5℃/秒以上の冷却速度で冷却することを特徴とするもう一つは鑄造時に800℃から600℃の温度域を5℃/秒以上の冷却速度で冷却する。以下、それぞれの工程について説明する。

【0018】本発明による共晶領域2内のRの含有量のより少ない相4の短軸方向の大きさ(W)が3μm以下である組織は、鑄造後の熱処理によって生成する。つまり、一度凝固した合金を加熱して共晶領域2を再融解した後、共晶領域2が凝固する温度域での冷却速度を増加し、核生成頻度を高めつつ各生成相の粗大化を防止することで、共晶領域2内のRの含有量がより少ない相4が微細化する。組成によって凝固温度は多少上下するが、具体的な加熱温度は共晶領域2が融解する温度よりも高い800℃以上であり、主相  $R_2 Fe_{14}B$  相1が融解する1150℃以下とする必要がある。冷却は800℃から600℃の温度域を5℃/秒以上の冷却速度とすることが好ましく、より好ましい冷却速度は10℃/秒以上である。また、冷却速度増加には特別な装置を必要としないガス急冷でも可能であるが、冷却効率を高めるために合金インゴットを細かく、具体的には5mm程度に粉碎することが好ましい。

【0019】次に、鑄造時の冷却速度を制御する方法について説明する。共晶領域2を生成する温度域、つまり最後まで液相として存在するR(希土類)に富んだ部分が凝固する温度域での冷却速度を増加し、核生成頻度を高めつつ各生成相の粗大化を防止することで、共晶領域2内のRの含有量がより少ない相4が微細化する。組成によって凝固温度は多少上下するが、具体的には800℃から600℃の温度域を5℃/秒以上の冷却速度で冷却することが好ましく、より好ましい冷却速度は10℃/秒以上である。このような条件は、ストリップキャスティング法等の特殊な鑄造法を用いなくても、例えば、従来の鑄造法でもモールド比(鑄型比)を十分大きくすることによっても達成可能である。

【0020】モールド比は鑄型の熱容量を鑄造する合金の熱容量で除した値であり、簡単にはそれぞれの重量比、より簡単にはそれぞれの側板の厚さの比でも十分比較可能である。例えば、代表的な鑄型材である鉄と銅は単位体積当りの熱容量がほぼ等しいことから、側板厚さの比で議論すれば材質の相違も含めて比較することが可能である。モールド比の増加により、鑄型の温度上昇が抑制されるため、従来鑄型の温度上昇でインゴットの冷却効率が特に低下していた800℃以下での冷却速度の増加が可能となる。モールド比の増加は側板の厚肉化かインゴットの瘻肉化により可能である。さらに効率的な



水冷機構を有することで溶湯から移動した熱を速やかに除去し、鑄型の温度上昇を防止する方法も有効であり、両者を組み合わせることでより効率的な冷却が可能となる。その他、遠心鑄造法等によるインゴットの薄肉化も有効である。

【0021】本発明では800℃以上、600℃以下の冷却速度は特に規定しないが、800℃以上については主相 $R_2Fe_{14}B$ 相1の結晶粒径、共晶領域2の分散性に影響することは良く知られている。一般的な $R-Fe-B$ 系磁石組成では液相から初晶 $\alpha-Fe$ が生成して、これと液相から包晶反応によって $R_2Fe_{14}B$ 相1を生成するか、或は凝固速度が早い場合には包晶反応温度以下まで過冷却されて液相から $R_2Fe_{14}B$ 相1を直接生成する。したがって、この包晶反応が終了するまでの冷却速度のマクロ的な合金組織への影響は特に大きく、冷却速度が大きい程マクロ組織の微細化をもたらす。ストリップキャスト法はこの効果により、 $\alpha-Fe$ 生成を抑制し、良好な $R$ の含有量が多い相3の分散に成功している。しかし、 $R_2Fe_{14}B$ 相結晶粒1の微細化によって、微粉碎後の粉碎粉中に方位の異なる2つ以上の $R_2Fe_{14}B$ 相1が存在する確率が高まり、配向性の低下をもたらすため、冷却速度を適度に制御することが必要となる。本発明の合金に於ても800℃以上、特に包晶反応終了までの冷却速度を主相の短軸方向の大きさ

(W)が、10 $\mu m$ 未満にならない範囲内で適度に増加させることは、共晶領域2の分散性向上による $R$ の含有量が多い相3の分散性の向上をもたらす有効である。

#### 【0022】

【作用】本発明は $R$ （希土類元素）を含む永久磁石の原料合金に於て、従来単に粒界相又は $R$ リッチ相と呼ばれていた、鑄造時に最後まで液相として存在する $R$ に富んだ部分が凝固した領域（共晶領域）内の組織を制御することにより、実質的に利用できる $R$ に富んだ相の体積率を増加すること、さらに主相の結晶粒径、共晶領域の分散状態の制御により、高特性 $R-Fe-B$ 系焼結磁石用の原料として適した合金を提供するものである。特に従来注目されていなかった包晶反応によって主相 $R_2Fe_{14}B$ 相が生成した後の、800℃から600℃での凝固冷却速度に注目し、複雑な工程、装置を用いることなく優れた焼結磁石用合金を提供するものである。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

（実施例1）表1に示すように、合金インゴットの組成が、 $Nd: 29.0$ 重量%、 $Dy: 3.4$ 重量%、 $B: 1.0$ 重量%、 $Al: 0.35$ 重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、金属ディスプレイウム、フェロボロン、アルミニウム、鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナるつぽを使用して高周波溶解炉で溶解し、銅製箱型鑄型に鑄造した。この際、鑄型に設置した

熱電対で合金の凝固時の温度変化を測定し、800℃～600℃での冷却速度は表1に示すように平均17℃/秒であった。なお、モールド比は20であり、得られたインゴットの厚さは5mmであった。その断面のマクロ組織は鑄型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、柱状晶部の主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の粒径は長軸方向200～1000 $\mu m$ 程度、短軸方向20～100 $\mu m$ 程度であり、柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は85%であった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、共晶領域は主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は10～30 $\mu m$ 程度であり、共晶領域内に析出する $R$ の含有量がより少ない相の短径は1 $\mu m$ 程度であった。

【0024】次に得られた合金インゴットを、窒素ガス中においてブラウンミルで35メッシュ以下まで粉碎した後、さらに窒素ガス中においてジェットミルで4 $\mu m$ まで微粉碎した。次いで得られた微粉末を10kOe、1tonf/cm<sup>2</sup>の条件で磁場成形し、10×10×10mmの成形体を得た後、真空中1060℃にて2時間焼結し、さらに真空中620℃にて1時間の時効処理した。得られた焼結磁石の磁気特性を表1に合せて示す。最大磁気エネルギー積は39.8MGOe、保磁力は20.0kOeであった。

【0025】（実施例2）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同じ方法で溶解し、銅製水冷箱型鑄型に鑄造した。この際、実施例1と同様に凝固時の温度変化を測定し、800℃～600℃での冷却速度は平均12℃/秒であった。鑄型の水冷は鑄型外周部にろう付けした銅管内に水を流した。なお、モールド比は10であり、得られたインゴットの厚さは5mmであった。その断面のマクロ組織は鑄型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、実施例1と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の平均粒径は長軸方向200～1000 $\mu m$ 程度、短軸方向20～100 $\mu m$ 程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は83%であった。また、共晶領域は実施例1で作製したインゴットと同様に主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は10～40 $\mu m$ 程度であり、共晶領域内に析出する $R$ の含有量がより少ない相の短径は2 $\mu m$ 程度であった。次に得られたインゴットより、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は38.8MGOe、保磁力は19.3kOeであった。

【0026】（実施例3）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同じ方法で溶解し、鉄製水冷箱型鑄型に鑄造した。この際、実施例1と同様に凝固時の温度変化を測定し、800℃～600℃での冷却速度は平均8℃/秒であった。鑄型の水冷は鑄型側板の厚み方向中央部に設けた直径20mmの穴に水を流した。なお、モー

ルド比は20であり、得られたインゴットの厚さは10mmであった。その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、実施例1と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均粒径は長軸方向300~1500μm、短軸方向30~150μmであった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は92%であった。また、共晶領域は実施例1で作製したインゴットと同様に主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は10~50μm程度であり、共晶領域内に析出するRの含有量がより少ない相の短径は2μm程度であった。次に得られたインゴットより、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は38.5MGOe、保磁力は19.1kOeであった。

【0027】（実施例4）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同じ方法で溶解し、鋳型内径500mm長さ1000mmの遠心鋳造装置にて鋳造した。この時の鋳型の回転数は、遠心力が10Gとなるように、189rpmに設定し、溶湯供給終了後に鋳型内部にアルゴンガスを供給してインゴットを冷却した。なお、ここでは凝固時の温度測定は実施していない。得られた合金インゴットの厚さは2~3mmであり、その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であった。その後、実施例1と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均粒径は長軸方向300~1000μm、短軸方向30~100μmであった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は98%であった。また、共晶領域は実施例1で作製したインゴットと同様に主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は10~30μm程度であり、共晶領域内に析出するRの含有量がより少ない相の短径は1μm程度であった。次に得られたインゴットより、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は39.5MGOe、保磁力は19.5kOeであった。

【0028】（比較例1）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同じ方法で溶解し、銅製箱型鋳型に鋳造した。この際、実施例1と同様に凝固時の温度変化を測定し、800℃~600℃での冷却速度は平均3℃/秒であった。なおモールド比は5であり、得られたインゴットの厚さは5mmであった。その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、実施例1と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均粒径は長軸方向200~1000μm程度、短軸方向20~100μm程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は81%であった。また、共晶領域は実施例1で作製したインゴットと同様に主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は10~40μm程度であり、共晶領域内に析出するRの含有量がより少ない相

の短径は5μm程度であった。次に得られたインゴットより、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は36.5MGOe、保磁力は17.0kOeであった。

【0029】（比較例2）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同じ方法で溶解し、鉄製水冷箱型鋳型に鋳造した。この際、実施例1と同様に凝固時の温度変化を測定し、800℃~600℃での冷却速度は平均1℃/秒であった。なお、鋳型の水冷は実施例2と同様の機構とし、モールド比は5であり、得られたインゴットの厚さは20mmであった。その断面のマクロ組織は殆ど柱状晶であるが、鋳型近傍にチル晶組織、インゴット中央部には等軸晶組織が存在していた。さらに研磨した後、実施例1と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均粒径は長軸方向300~1500μm程度、短軸方向30~200μm程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は80%であった。また、共晶領域は主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の主に粒界部に存在し、特に等軸晶領域では粒界三重点で50μm程度まで粗大化していた。また、共晶領域内に析出するRの含有量がより少ない相の短径は5μm以上であった。次に得られたインゴットより、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は35.2MGOe、保磁力は15.5kOeであった。

【0030】（実施例5）比較例2で作製したインゴットを直径5mm以下に割り、アルゴン雰囲気中で900℃、1時間の熱処理を実施した後、アルゴンガスを直接吹き付け冷却した。その際の試料表面の温度変化を測定したところ、800℃~600℃での冷却速度は平均10℃/秒であった。該合金のマクロ組織、主相の粒径、共晶領域の分散状態に変化はなかったが、共晶領域内に析出するRの含有量がより少ない相の短径は3μm程度であった。次に得られた試料より、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は37.5MGOe、保磁力は18.0kOeであった。

【0031】（実施例6）実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同じ方法で溶解し、直径50cmの銅製ロールを用いて単ロール型ストリップキャスティング法により合金箔片を作製した。なお、ここでは凝固時の温度測定は実施していない。この時のロール周速度は3m/sであった。得られる合金箔片の厚さは0.1~0.2mmと極く薄くしてある。その断面のマクロ組織はロール接触面側がチル晶であり、他は柱状晶であった。さらに研磨した後、実施例1と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の平均粒径は長軸方向30~50μm程度、短軸方向2~8μm程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は70%であった。また、共晶領域は主相Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の主に粒界部に存在しており、共晶領域内に析

出するRの含有量がより少ない相の短径は $1\mu\text{m}$ 以下であった。次に得られたインゴットより、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は37.1MGOe、保磁力は20.1kOeであった。

【0032】（比較例3）比較例2で作製したインゴットを厚さ20mmのままアルゴン雰囲気中で900℃、1時間の熱処理を実施した後、アルゴンガスを直接吹き付け冷却した。その際の試料の温度変化を測定したところ、800℃～600℃での冷却速度は平均3℃/秒であった。該インゴットのマクロ組織、主相の粒径、共晶領域の分散状態に変化はなく、共晶領域内に析出するRの含有量がより少ない相の粒径も熱処理前同様に $5\mu\text{m}$ 以上であった。次に得られた試料より、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は3

4.9MGOe、保磁力は15.1kOeであった。

【0033】（比較例4）比較例2で作製したインゴットを厚さ20mmのままアルゴン雰囲気中で600℃、1時間の熱処理を実施した後、アルゴンガスを直接吹き付け冷却した。該インゴットのマクロ組織、主相の粒径、共晶領域の分散状態に変化はなく、共晶領域内に析出するRの含有量がより少ない相の粒径も熱処理前同様に $5\mu\text{m}$ 以上であった。次に得られた試料より、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は35.1MGOe、保磁力は15.3kOeであった。

【0034】

【表1】

	製造方法 材料 水冷 比	800~600℃ 冷却速度 (℃/秒)	インゴット 厚さ (mm)	主 相		晶 領 域 間隔 (μm)	磁 気 特 性				
				長軸方向 粗径 (μm)	短軸方向 粗径 (μm)		体積 割合 (%)	Br (kG)	Hlc (kOe)	(BH)max (kG0e)	
実 施 例	1 鋼製 無 20	17	5	200~1000	20~100	85	10~30	1	12.8	20.0	39.8
	2 鋼製 有 10	12	5	200~1000	20~100	83	10~40	2	12.7	19.3	38.8
	3 鉄製 有 20	8	10	300~1500	30~150	92	10~50	2	12.7	19.1	38.5
	4 遠心製造	未測定	2~3	300~1000	30~100	98	10~30	1	12.8	19.5	39.5
	5 比較例2を900℃ ×1hで熱処理	10	20	300~1500	30~200	80	30~200	3	-	18.0	37.5
	6 単ロール	未測定	0.1~0.2	30~50	2~8	70	1以下				
比 較 例	1 鋼製 無 5	3	5	200~1000	20~100	81	10~40	5	12.5	17.0	36.5
	2 鉄製 有 5	1	20	300~1500	30~200	80	30~200	>5	12.6	15.5	35.2
	3 比較例2を900℃ ×1hで熱処理	3	20	300~1500	30~200	80	30~200	>5	-	15.1	34.9
	4 比較例2を600℃ 1hで熱処理	ガス直接吹き 付け	20	300~1500	30~200	80	30~200	>5	-	15.5	35.1

## 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、高性能希土類磁石用原料として最適な原料合金を複雑な工程、装置を用いることなく製造することが可能となり、極めて有用である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による合金の顕微鏡組織を模式的に示す図である。

【図2】従来の合金の顕微鏡組織を模式的に示す図である。

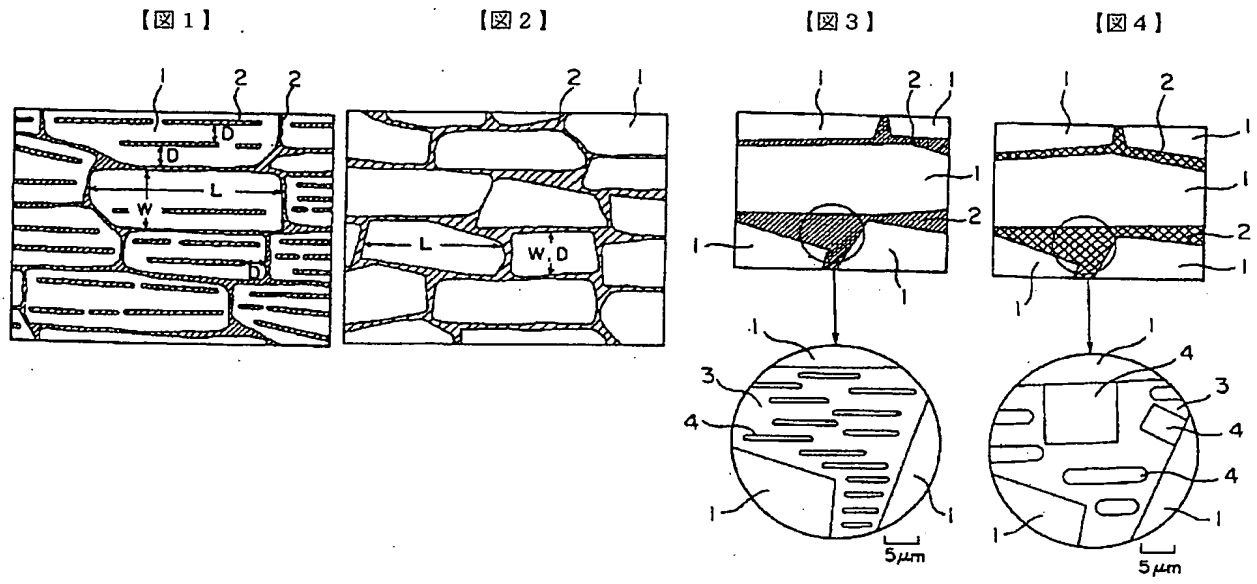
40

【図3】本発明による合金の共晶領域の組織を拡大して示した模式図である。

【図4】従来の合金の共晶領域の組織を拡大して示した模式図である。

## 【符号の説明】

- 1 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B柱状晶
- 2 共晶領域
- 3 Rの含有量がより多い相
- 4 Rの含有量がより少ない相



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**